

DE 40 244 09 A1 –  
Rough Translation of the Abstract Portion of the Patent  
from German to English.

Abstract:

The following invention is directed toward a new inorganic green to blue phosphate pigment of the formula  $M(I)M(II)PO_4$ . M(I) is one of an alkali metal including calcium, sodium, and lithium and M(II) is zinc or copper. The sum of the metal concentrations fluctuates from 1.00, the separate concentrations from 0.00 to 0.99. Further, the manufacturing procedure and application are provided herein.



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**  
⑩ **DE 40 24 409 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 24 409.1  
㉑ Anmeldetag: 1. 8. 90  
㉒ Offenlegungstag: 6. 2. 92

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 01 G 51/00**  
C 01 G 9/00  
C 08 K 3/32  
// C 09 C 1/00, C 08 J  
3/20, D 01 F 1/04, C 09 D  
17/00, 7/12, C 04 B  
14/36, 33/14, D 21 H  
17/67

DE 40 24 409 A 1

㉔ Anmelder:  
Geismar, Günter, Prof. Dr.; Hund, Franz, Dr., 4150  
Krefeld, DE; Westphal, Ulrich, Dr., 4174 Issum, DE

㉕ Erfinder:  
gleich Anmelder

㉖ Phosphathaltige Grün-, Türkis- und Blaupigmente

㉗ Die vorliegende Erfindung betrifft neue anorganische grüne bis blaue Phosphatpigmente der Formel  $M(I)M(II)PO_4$ . Es bedeuten M(I) die Alkalimetalle Kalium, Natrium und Lithium und M(II) die zweiwertigen Metalle Zink, Kupfer und Kobalt. Bei einer Summe der zweiwertigen Metalle von 1,00 schwankt die jeweilige Einzelkonzentration von 0,00 bis 0,99. Weiterhin sind die Verfahren zur Herstellung der Pigmente und ihre Verwendung Gegenstand der Anmeldung.

DE 40 24 409 A 1

## Beschreibung

Von den Phosphat enthaltenden anorganischen Verbindungen finden das weiße  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$  ( $x=2-4$ ) und das grüne  $CrPO_4 \cdot 3H_2O$  als Korrosionsschutzpigmente praktische Anwendung. Für den Farbbereich Grün, Türkis und Blau sind die nachfolgend beschriebenen phosphatfreien anorganischen Verbindungen technisch interessant geworden:

Chromoxidgrün	$\alpha-Cr_2O_3$ , hexagonales Exkolaitgitter
Türkis bis Grün	$(Zn, Co)O$ , hexagonale Wurtzit-Mischphasen
10 Kobaltblau	$(Co, Zn)(Al, Cr)_2O_4$ , kubische Mischphasen, spinelle bzw. ihre weiteren kubischen Mischphasen mit $\gamma-Al_2O_3$
Ultramarinblau	$Na_8[Al_6Si_6O_{24}]S_2-4$ , kubisches Sodalithgitter
Berlinerblau	$KFe[Fe(CN)_6]$ , kubisches Gitter
Manganblau	$Ba(S, Mn)O_4$ , rhombisches Schwerspatgitter
15 Zirkonblau	$Zr(Si, V)O_4$ , tetragonales Zirkongitter

Die erwähnten Grün-, Türkis- und Blaupigmente haben teilweise keine besondere Farbreinheit, hohe Anteile an teuren Metalloxiden (Co, Zr), geringe chemische und thermische Beständigkeit und sind nicht immer physiologisch unbedenklich.

Auch sind die Pigmente z. T. nur bei sehr hohen Temperaturen, unter besonderen künstlichen Gasatmosphären oder in wochenlangen, komplizierten Glühprozessen darzustellen, unter strengen ökologischen Schutzmaßnahmen zu verarbeiten. Auch ist die ganze Farbpalette von Grün über Türkis nach Blau nicht in einem einzigen System zu verwirklichen.

Aufgabe der Erfindung ist es, temperaturstabile Grün-, Türkis- und Blaupigmente in einem einzigen System herzustellen, wobei Farbart und Farbstärke durch Variation der Menge farbgebender Kupfer- und/oder Kobaltionen mit der Menge farbloser Zinkionen im Alkaliphosphatsystem (K, Na, Li) entstehen. Aufgabe der Erfindung kann auch darin bestehen, bei Erhaltung des Farbtones und der Farbstärke einen Teil des teuren Kobalts durch das wesentlich billigere Kupfer des teuren Kobalts durch das wesentlich billigere Kupfer zu ersetzen. Die neuen anorganischen Grün-, Türkis- und Blaupigmente sind Systeme der Zusammensetzung  $M(I)M(II)PO_4$ , wobei  $M(I)=K$  und/oder  $Na$  und/oder  $Li$  und  $M(II)=xZn$  und/oder  $yCu$  und/oder  $zCo$  bedeuten, wobei die weitere Bedingung erfüllt sein muß:

$$0,00 \leq x \leq 0,99; 0,00 \leq y \leq 0,99; 0,00 \leq z \leq 0,99 \text{ und } x + y + z = 1,00$$

Die neuen Pigmente werden so hergestellt, daß Mischungen der nach den Gleichungen angegebenen Mengen an Oxiden und/oder Phosphaten des K, Na, Li; des Zn, Cu, Co oder diese beim Glühen an der Luft liefernden Verbindungen (z. B. Alkali-, Ammonium-Carbonate, Nitrate, Phosphate, Acetate, Formiate, Hydroxide) in einem bestimmten Temperaturbereich in Sauerstoff enthaltender Atmosphäre, vorzugsweise in Luft, geglüht werden, und das Glühprodukt abgekühlt, sowie auf Pigment-Feinheit zerkleinert wird.

Um Pigmentteilchengröße im Interesse gewünschter Eigenschaften zu steuern, kann ein Fällverfahren zur Herstellung der Pigmente oder ihrer Ausgangsverbindungen vorteilhaft sein. Durch Wahl der Konzentration der kationischen und anionischen Komponenten, der Fällungsart, der Fällungs- und Trocknungstemperatur lassen sich z. B. im  $KM(II)PO_4$ -System kristallwasserhaltige oder wasserfreie Mischphasen herstellen, die allein durch Trocknen oder Glühen in die gewünschten neuen Pigmente übergeführt werden können.

Je nach Gehalt an wasserlöslichen Salzen kann das Glüh- oder Fällungsprodukt mit Wasser gewaschen, abfiltriert, getrocknet und gemahlen werden. Glüh- und Einwirkungszeit, sowie die Anwesenheit kleinerer Mengen an die Kristallisation fördernden Mineralisatoren sind von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften der neuen Grün-, Türkis- und Blaupigmente. Die Glüh- bzw. Trockentemperatur liegt zwischen 80 und 1100°C, vorzugsweise zwischen 300 und 900°C. Die Glühdauer schwankt in der Regel zwischen 0,1 und 10 Stunden, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Stunden.

Die so hergestellten Pigmente haben spezifische BET-Oberflächen (G. Brunauer, P. H. Emmet und H. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938) zwischen 0,01 und 300, bevorzugt zwischen 0,1 und 100 m<sup>2</sup>/g.

In den Tabellen 1-3 sind Beispiele zur Herstellung von je 5 g Pigment der angegebenen Zusammensetzung aufgeführt. Entsprechende Mengen an analysenreinen Ausgangsstoffen werden in einer Achatschale sorgfältig gemischt. Die Mischung wird in einem Platintiegel nach dem angegebenen Glühprogramm bei jeder Temperatur 1 Stunde an der Luft geglüht, nach Abkühlen sorgfältig gemahlen und dieselbe Zeit bei der nächsthöheren Temperatur wiederum an der Luft geglüht. Die visuell beurteilte Farbe der höchstgeglühten und auf Pigmentfeinheit gemahlenen Produkte ist letzten Tabellenspalte aufgeführt.

Tabelle 1 enthält die Angaben für die mindestens Kalium, Tabelle 2 die mindestens Natrium und Tabelle 3 die mindestens Lithium enthaltenden  $M(I)M(II)PO_4$ -Pigmente. Man erkennt, daß nach der qualitativen visuellen Beurteilung alle Farben von leuchtend-grün, meergrün, leuchtend-türkis, blau-türkis, hellblau, enzianblau, leuchtend-blau, leuchtend-ultramarinblau bis violettblau auftreten. Durch Mengenänderung des nicht farbgebenden Zinkions in den neuen phosphathaltigen Grün-, Türkis- und Blaupigmenten lassen sich Farbstärke und Farbsättigung variieren derart, daß mit Abnahme des Zinkgehaltes die spektrale Farbdichte und die Farbstärke zunehmen. Bei gegebener Zusammensetzung der zweiwertigen Kationen (Zn, Cu, Co) läßt sich in geringerem Ausmaß die Farbe durch Art und Mengenverhältnis der  $M(I)$ -Kationen (K, Na, Li) beeinflussen. Ganz allgemein nimmt die Qualität der Pigmente beim Übergang von Li über Na und K zu, wobei der Eigenschaftssprung beim

Wechsel von Li zu Na am größten ist.

In Tabelle 4 sind für verschieden zusammengesetzte  $K(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn})\text{PO}_4$ -Blaupigmente die nach DIN 53 234 bestimmten relativen Farbstärken zusammengestellt. Die Farbstärke des Präparats Nr. 4.1, Zusammensetzung



wird als Vergleichsstandard mit 100 vorgegeben.

Man erkennt, wie bei konstantem Kobaltgehalt von 0,10 die Farbstärke bei Austausch des farblosen Zink- durch das farbgebende Kupferkation von 100 über 220 und 240 auf 260 sich erhöht, wenn der Kupfergehalt in der Formel von 0 über 0,20 und 0,45 nach 0,60 ansteigt. Eine ähnliche Farbstärke wie



hat die kupferfreie Verbindung



Bei konstantem Kobaltgehalt von 0,25 (Nr. 4.6) steigt die Farbstärke beim Austausch des farblosen Zink- durch das farbgebende Kupferion von 262 über 367 nach 404, wenn der Kupfergehalt in der Formel sich von 0 über 0,38 auf 0,50 erhöht (Nr. 4.7; 4.8).

Die erfindungsgemäß hergestellten neuen phosphathaltigen Grün-, Türkis- und Blaupigmente stellen neue anorganische Pigmente dar. Bei einem üblichen Metallpreisverhältnis von Kobalt zu Kupfer von etwa 6 : 1 ergibt sich in bestimmten Farbreihen ein wirtschaftlicher Vorteil, da die Farbstärke der Pigmente lediglich durch Zunahme des Cu-Gehaltes wesentlich gesteigert werden kann. (Vergleiche Beispiele 4.1—4.4 und 4.6—4.8).

Der visuelle Farbeindruck der Blaupigmente ändert sich bei konstantem Kobaltgehalt kaum, wenn das farblose Zink durch das farbgebende Kupfer ausgetauscht wird.

Zu dem ästhetisch höchst befriedigenden grünstichigen Blauton des Manganblaus und zu leuchtendem Enzianblau führen bestimmte Präparate aus der neuen Pigmentklasse, die eine Bereicherung der in diesem Farbbereich liegenden anorganischen Pigmente darstellen. Die neuen Pigmente können verwendet werden zur Einfärbung von Baustoffen, von Lacken und Dispersionsfarben, zur Kunststoff-, Faser- und Papiereinfärbung, wie zur Einfärbung von Keramiken.

Nachfolgend wird in den Tabellen 1—4 die Erfindung anhand von Beispielen erläutert:

Tabelle 1

Kalium enthaltende  $M(\text{I})M(\text{II})\text{PO}_4$ -Pigmente

Nr.	System	Glühprogramm [°C]	Farbe
1.1	$\text{KZn}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$	300/500/700	schwach-türkisweiß
1.2	$\text{KZn}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{PO}_4$	500/700/800	leuchtend türkis
1.3	$\text{KZn}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{PO}_4$	300/500/800	leuchtend blau
1.4	$\text{KZn}_{0,33}\text{Cu}_{0,67}\text{PO}_4$	500/700/800	hellblau (Manganblau)
1.5	$\text{KZn}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{PO}_4$	300/500/800	leuchtend grün
1.6	$\text{KZn}_{0,01}\text{Cu}_{0,99}\text{PO}_4$	500/700/800	leuchtend türkis
1.7	$\text{KZn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{PO}_4$	300/500/700	schwach blaustichig weiß
1.8	$\text{KZn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{PO}_4$	300/500/700	voll leuchtend blau
1.9	$\text{KZn}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{PO}_4$ (Feststoff)	500/700/800	voll leuchtend blau
1.10	$\text{KZn}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{PO}_4$ (Fällung)	100/750	voll leuchtend blau
1.11	$\text{KZn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{PO}_4$	500/700/800	voll leuchtend tiefblau
1.12	$\text{KZn}_{0,01}\text{Co}_{0,99}\text{PO}_4$	500/700/800	voll leuchtend tiefblau
1.13	$\text{KCo}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{PO}_4$	500/700/800	leuchtend ultramarinblau
1.14	$\text{KCo}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{PO}_4$	500/700/800	leuchtend ultramarinblau
1.15	$\text{KCo}_{0,33}\text{Cu}_{0,67}\text{PO}_4$	500/700/800	leuchtend reinblau
1.16	$\text{KCo}_{0,50}\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,25}\text{PO}_4$	500/700/800	voll leuchtend blau
1.17	$\text{KCo}_{0,25}\text{Cu}_{0,50}\text{Zn}_{0,25}\text{PO}_4$	300/500/700	leuchtend blau
1.18	$\text{KCo}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,50}\text{PO}_4$	500/700/800	leuchtend blau
1.19	$\text{K}_{0,50}\text{Na}_{0,50}\text{Cu}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Zn}_{0,34}\text{PO}_4$	300/500/650	leuchtend ultramarinblau
1.20	$\text{K}_{0,90}\text{Na}_{0,10}\text{Cu}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Zn}_{0,34}\text{PO}_4$	300/500/700	leuchtend kobaltblau
1.21	$\text{K}_{0,33}\text{Na}_{0,34}\text{Li}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Zn}_{0,34}\text{PO}_4$	300/500/650	leuchtend blau

# DE 40 24 409 A1

Tabelle 2

Natrium enthaltende M(I)M(II)PO<sub>4</sub>-Pigmente

5	Nr.	System	Glühprogramm [°C]	Farbe
	2.1	NaZn <sub>0,99</sub> Cu <sub>0,01</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/700	türkisstichiges Weiß
10	2.2	NaZn <sub>0,75</sub> Cu <sub>0,25</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	leuchtend türkis
	2.3	NaZn <sub>0,50</sub> Cu <sub>0,50</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/700	blaustichig türkis
	2.4	NaZn <sub>0,25</sub> Cu <sub>0,75</sub> PO <sub>4</sub>	300/600/650	türkisblau
	2.5	NaZn <sub>0,01</sub> Co <sub>0,99</sub> PO <sub>4</sub>	500/600/650	türkis
	2.6	NaZn <sub>0,90</sub> Co <sub>0,10</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	leuchtend blau
15	2.7	NaZn <sub>0,75</sub> Co <sub>0,25</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	leuchtend tiefblau
	2.8	NaZn <sub>0,50</sub> Co <sub>0,50</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	leuchtend tiefblau
	2.9	NaZn <sub>0,25</sub> Co <sub>0,75</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	leuchtend blau
	2.10	NaZn <sub>0,01</sub> Co <sub>0,99</sub> PO <sub>4</sub>	500/700/800	leuchtend blau
	2.11	NaCo <sub>0,50</sub> Cu <sub>0,50</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	grünstichig blaugrau
20	2.12	NaCo <sub>0,25</sub> Cu <sub>0,75</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	meergrün
	2.13	NaCo <sub>0,10</sub> Cu <sub>0,90</sub> PO <sub>4</sub>	500/650/700	grau-türkis
	2.14	NaCo <sub>0,50</sub> Cu <sub>0,25</sub> Zn <sub>0,25</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	leuchtend kobaltblau
	2.15	NaCo <sub>0,25</sub> Cu <sub>0,50</sub> Zn <sub>0,25</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	voll stahlblau
	2.16	NaCo <sub>0,25</sub> Cu <sub>0,25</sub> Zn <sub>0,50</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	leuchtend kobaltblau
25	2.17	NaCo <sub>0,33</sub> Cu <sub>0,33</sub> Zn <sub>0,34</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	leuchtend kobaltblau
	2.18	Na <sub>0,50</sub> Li <sub>0,50</sub> Co <sub>0,10</sub> Cu <sub>0,45</sub> Zn <sub>0,45</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	enzianblau
	2.19	Na <sub>0,10</sub> Li <sub>0,90</sub> Co <sub>0,10</sub> Cu <sub>0,45</sub> Zn <sub>0,45</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	enzianblau

Tabelle 3

Lithium enthaltende M(I)M(II)PO<sub>4</sub>-Pigmente

35	Nr.	System	Glühprogramm [°C]	Farbe
	3.1	LiZn <sub>0,99</sub> Cu <sub>0,01</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/700	türkisstichig weiß
	3.2	LiZn <sub>0,75</sub> Cu <sub>0,25</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/700	hellgraustichig türkis
40	3.3	LiZn <sub>0,50</sub> Cu <sub>0,50</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/700	leuchtend blau-türkis
	3.4	LiZn <sub>0,25</sub> Cu <sub>0,75</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	leuchtend blau-türkis
	3.5	LiZn <sub>0,01</sub> Co <sub>0,99</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	leuchtend blau-türkis
	3.6	LiZn <sub>0,75</sub> Co <sub>0,25</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	kobaltblau
	3.7	LiZn <sub>0,50</sub> Co <sub>0,50</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	blaustichig mauve
45	3.8	LiZn <sub>0,01</sub> Co <sub>0,99</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	mauve
	3.9	LiCo <sub>0,50</sub> Cu <sub>0,50</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	mauve
	3.10	LiCo <sub>0,25</sub> Cu <sub>0,75</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	stahlblau
	3.11	LiZn <sub>0,70</sub> Co <sub>0,10</sub> Cu <sub>0,20</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	voll leuchtend mauve
50	3.12	LiZn <sub>0,34</sub> Co <sub>0,33</sub> Cu <sub>0,33</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	voll mauve

Tabelle 4

Farbstärke von K(Co,Cu,Zn)PO<sub>4</sub>-Pigmente (DIN 53.234)

55	Nr.	System	Farbe, visuell	Farbstärke, relativ
60	4.1	KCo <sub>0,10</sub> Zn <sub>0,90</sub> PO <sub>4</sub>	leuchtend enzianblau	100
	4.2	KCo <sub>0,10</sub> Cu <sub>0,20</sub> Zn <sub>0,70</sub> PO <sub>4</sub>	leuchtend blau	220
	4.3	KCo <sub>0,10</sub> Cu <sub>0,45</sub> Zn <sub>0,45</sub> PO <sub>4</sub>	leuchtend enzianblau	240
	4.4	KCo <sub>0,10</sub> Cu <sub>0,60</sub> Zn <sub>0,30</sub> PO <sub>4</sub>	leuchtend enzianblau	260
	4.5	KCo <sub>0,20</sub> Zn <sub>0,80</sub> PO <sub>4</sub>	leuchtend enzianblau	208
65	4.6	KCo <sub>0,25</sub> Zn <sub>0,75</sub> PO <sub>4</sub>	leuchtend vollblau	262
	4.7	KCo <sub>0,25</sub> Cu <sub>0,38</sub> Zn <sub>0,37</sub> PO <sub>4</sub>	leuchtend vollblau	367
	4.8	KCo <sub>0,25</sub> Cu <sub>0,50</sub> Zn <sub>0,25</sub> PO <sub>4</sub>	leuchtend blau	404
	4.9	KCo <sub>0,30</sub> Zn <sub>0,70</sub> PO <sub>4</sub>	voll leuchtend blau	314

## Patentansprüche

1.  $M(I)M(II)PO_4$ -Grün-, Türkis- und Blau-Pigmente mit  $M(I) = K$  und/oder  $Na$  und/oder  $Li$  und  $M(II) = xZn$  und/oder  $yCu$  und/oder  $zCo$ , wobei  $0,00 \leq x \leq 0,99$  und  $0,00 \leq y \leq 0,99$  und  $0,00 \leq z \leq 0,99$  mit  $x + y + z = 1,00$  bedeuten. 5

2. Verfahren zur Herstellung der im Anspruch 1 genannten Pigmente dadurch gekennzeichnet, daß Mischungen der nach den Formeln erforderlichen Mengen an Alkali-Oxiden, Hydroxiden, Alkali-Phosphaten oder diese beim Glühen liefernden Verbindungen oder die auf dem Fällungsweg erhaltenen kristallwasserhaltigen oder wasserfreien Einzel- oder gemischten Alkali-, Zink-, Kupfer- oder Kobaltphosphate in  $O_2$  enthaltenden Gasen, bevorzugt an Luft, auf Temperaturen von  $80 - 1100^\circ C$ , bevorzugt auf  $300 - 900^\circ C$ , ggf. 10 unter Zusatz kleiner Mengen von die Kristallisation befördernden Mineralisatoren erhitzt werden, wobei das Erhitzen bzw. Glühen auch mehrmals und nach gleichzeitigem Mahlen der Zwischenprodukte bei gleicher oder steigender Temperatur durchgeführt werden kann.

3. Verwendung der nach Anspruch 2 hergestellten phosphathaltigen Grün-, Türkis- und Blaupigmente zur Einfärbung anorganischer und/oder organischer Dispersionsmedien. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —

# TRANSLATION ACES

29 Broadway ♦ Suite 2301

New York, NY 10006-3279

Tel. (212) 269-4660 ♦ Fax (212) 269-4662



[Translation from German]

(19) Federal (12) Letters of Disclosure (51) Int'l. Cl.<sup>5</sup> C 01 G 51/00  
Republic DE 4,024,409 A1 C 01 G 9/00  
of Germany C 08 K 3/32

(21) Ser. No.: P 40 24 409.1 //C09C 1/00,  
C08J 3/20,  
German (22) Appl'n. date: 1 August 1990 D01F1/04,  
C09C17/00 7/12

Patent (43) Discl. date: 8 Feb. 1992 C04B14/36, 33  
Office 14,D21H 17/67

(71) Applicants:

Prof. Dr. Günter Geismar, Dr. Franz Hund, 4150 Krefeld, Germany;

Dr. Ulrich Westphal, 4174 Issum, Germany

(72) Inventors: same as applicants



(54) **Green, Turquoise and Blue Pigments Containing Phosphate**

(57) The present invention relates to new inorganic green to blue phosphate pigments of formula  $M(I)M(II)PO_4$ . M(I) stands for the alkali metals potassium, sodium and lithium, and M(II) for the bivalent metals zinc, copper and cobalt. For a sum of the bivalent metals of 1.00, the respective single concentration ranges from 0.00 to 0.99. The methods of preparation of the pigments and their use are also subjects of this application.

## Description

Of the inorganic compounds containing phosphate, white  $\text{Zn}_3(\text{PO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 2-4$ ) and green  $\text{CrPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  find practical application as corrosion protection pigments. For the color range green, turquoise, blue, the following described phosphate-free inorganic compounds have become of interest in the art:

chrome oxide green	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , hexagonal exfolite lattice
turquoise to green	$(\text{Zn}, \text{Co})\text{O}$ , hexagonal wurtzite mixed phases
cobalt blue	$(\text{Co}, \text{Zn})(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ , cubic mixed phases, spinels and/or their further cubic mixed phases with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
ultramarine blue	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_{2-4}$ , cubic sodalite lattice
Berlin blue	$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , cubic lattice
manganese blue	$\text{Ba}(\text{S}, \text{Mn})\text{O}_4$ , rhombic barite lattice
zirconium blue	$\text{Zr}(\text{Si}, \text{V})\text{O}_4$ , tetragonal zirconium lattice

Some of the said green, turquoise and blue pigments have no special purity of color, high proportions of costly metal oxides (Co, Zr), low chemical and thermal stability, and they are not always physiologically unobjectionable.

Also, some of the pigments can be prepared only at very high temperatures, under special artificial gaseous atmospheres or in complicated calcining processes that take weeks, subject to strict ecological precautions. Besides, the

complete palette from green through turquoise to blue cannot be realized in a single system.

The object of the invention is to prepare temperature-stable green, turquoise and blue pigments in a single system, hue and intensity being generated by varying the quantity of chromatic copper and/or cobalt ions with the quantity of achromatic zinc ions in the alkali phosphate system (K, Na, Li). The object of the invention may also consist, while preserving hue and intensity, in replacing a portion of the costly cobalt with considerably cheaper copper. The new inorganic green, turquoise and blue pigments are systems of the composition  $M(I)M(II)PO_4$ , where  $M(I) = K$  and/or  $Na$  and/or  $Li$  and  $M(II) = x Zn$  and/or  $y Cu$  and/or  $z Co$ , subject to the following additional condition:

$$0.00 \leq x \leq 0.99; 0.00 \leq y \leq 0.99; 0.00 \leq z \leq 0.99, \text{ and } x + y + z = 1$$

The new pigments are prepared by calcining mixtures of the quantities specified in the equations for oxides and/or phosphates of K, Na, Li; Zn, Cu, Co, or compounds yielding these upon calcining in air (e.g. alkali metal or ammonium carbonates, nitrates, phosphates, acetates, formates, hydroxides) in a certain temperature range under an atmosphere containing oxygen, preferably air, cooling the product, and comminuting to pigment fineness.

To control pigment particle size in the interest of desired properties, a precipitation method of preparing the pigments or their starting compounds may be advantageous. By choice of concentration of the cationic and anionic

components, mode of precipitation, temperature of precipitation and drying, for example in the  $\text{KM(II)PO}_4$  system, mixed phases containing or free from water of crystallization can be prepared, and converted into the desired new pigments by drying or calcining alone.

Depending on content of water-soluble salts, the product of calcining or precipitation may be washed with water, filtered off, dried and ground. Calcining temperature and exposure time, as well as the presence of small amounts of mineralizers promoting crystallization, are of decisive significance for the properties of the new green, turquoise and blue pigments. The calcining or drying temperature is between  $80^\circ$  and  $1100^\circ\text{C}$ , preferably between  $300^\circ$  and  $900^\circ\text{C}$ . The calcining time ranges as a rule between 0.1 and 10 hours, preferably between 0.5 and 5 hours.

The pigments thus prepared have specific BET surface areas (G. Brunauer, P.H. Emmet and H. Teller, *J.Am.Chem.Soc.* 60 309 (1938), between 0.01 and 300, preferably between 0.1 and  $100\text{ m}^2/\text{g}$ .

Tables 1-3 list examples of the preparation of 5 g each of pigment of the specified composition. Corresponding amounts of analytically pure starting substances are carefully mixed in an agate dish. The mixture is calcined in a platinum crucible following the specified calcining program at each temperature for 1 hour in air, carefully ground after cooling and again calcined in air for the same length of time at the next higher temperature. The visually rated color of the products highest calcined and ground to pigment fineness is given in the last column of the tables.

Table 1 gives the data for the  $M(I)M(II)PO_4$  pigments containing at least potassium, Table 2 for those containing at least sodium, and Table 3 for those containing at least lithium. It will be seen that according to the qualitative visual assessment all colors occur from luminous green, sea green, luminous turquoise, blue-turquoise, light blue, gentian blue, luminous blue, luminous ultramarine blue to violet blue. By changing the quantity of the non-chromatic zinc ion in the new green, turquoise and blue phosphate pigments, intensity and saturation can be varied so that with decreasing zinc content, spectral density and color intensity increase. For given composition of the bivalent cations (Zn, Cu, Co), to a lesser extent the color can be influenced by the proportions of  $M(I)$  cations (K, Na, Li). Very generally, the quality of the pigments improves in transition from Li through Na to K, the discontinuity in properties being greatest at the change from Li to Na.

Table 4 shows the relative color intensities determined according to German Standard DIN 53,234 for  $K(Co, Cu, Zn)PO_4$  pigments of various compositions. The color intensity of specimen No. 4.1, composition  $KCo_{0.10}Zn_{0.90}PO_4$ , is equated to 100 for comparison.

We see that for constant cobalt content of 0.10, the color intensity rises upon replacement of achromatic zinc with chromatic copper cation from 100 through 220 and 240 to 260, if the copper content in the formula rises from 0 through 0.20 and 0.45 to 0.60. A color intensity similar to that of  $KCo_{0.10}Cu_{0.60}Zn_{0.30}PO_4$  (No. 4.4) is exhibited by the copper-free compound  $KCo_{0.25}Zn_{0.75}PO_4$  (No. 4.6).

At constant cobalt content of 0.25 (No. 4.6), the color intensity rises upon replacement of the achromatic zinc by the chromatic copper ion from 262 through 367 to 404, if the copper content in the formula rises from 0 through 0.38 to 0.50 (Nos. 4.7; 4.8).

The new green, turquoise and blue phosphate pigments according to the invention represent novel inorganic pigments. At an accustomed cobalt to copper metal price ratio of about 6:1, an economic advantage is gained in certain color series, since the color intensity of the pigments can be substantially enhanced merely by increasing the Cu content. (Compare examples 4.1-4.4 and 4.6-4.8.)

The visual color impression of the blue pigments hardly varies for constant cobalt content if the colorless zinc is replaced by the chromatic copper.

The esthetically most satisfactory greenish blue shade of the manganese blue and luminous gentian blue results from certain preparations in the new class of pigments that represent an enrichment of the inorganic pigments located in this color range. The new pigments may be employed to color building materials, varnishes and dispersion paints, plastics, fibers and papers as well as ceramics.

The invention will be illustrated by some examples in the following Tables 1-4.

Table 1

M(I)M(II)PO<sub>4</sub> pigments containing potassium

No.	System	Calcining Program [° C]	Color
1.1	KZn <sub>0.99</sub> Cu <sub>0.01</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/700	pale turquoise white
1.2	KZn <sub>0.75</sub> Cu <sub>0.25</sub> PO <sub>4</sub>	500/700/800	luminous turquoise
1.3	KZn <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.50</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/800	luminous blue
1.4	KZn <sub>0.33</sub> Cu <sub>0.67</sub> PO <sub>4</sub>	500/700/800	light (manganese) blue
1.5	KZn <sub>0.25</sub> Cu <sub>0.75</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/800	luminous green
1.6	KZn <sub>0.01</sub> Cu <sub>0.99</sub> PO <sub>4</sub>	500/700/800	luminous turquoise
1.7	KZn <sub>0.99</sub> Co <sub>0.01</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/700	pale bluish white
1.8	KZn <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/700	full luminous blue
1.9	KZn <sub>0.50</sub> Co <sub>0.50</sub> PO <sub>4</sub> {solid}	500/700/800	full luminous blue
1.10	KZn <sub>0.50</sub> Co <sub>0.50</sub> PO <sub>4</sub> (precipitate)	100/750	full luminous blue
1.11	KZn <sub>0.25</sub> Co <sub>0.75</sub> PO <sub>4</sub>	500/700/800	full luminous deep blue
1.12	KZn <sub>0.01</sub> Co <sub>0.99</sub> PO <sub>4</sub>	500/700/800	full luminous deep blue
1.13	KCo <sub>0.75</sub> Cu <sub>0.25</sub> PO <sub>4</sub>	500/700/800	luminous ultramarine blue
1.14	KCo <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.50</sub> PO <sub>4</sub>	500/700/800	luminous ultramarine blue
1.15	KCo <sub>0.33</sub> Cu <sub>0.67</sub> PO <sub>4</sub>	500/700/800	luminous pure blue
1.16	KCo <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.25</sub> PO <sub>4</sub>	500/700/800	full luminous blue
1.17	KCo <sub>0.25</sub> Cu <sub>0.50</sub> Zn <sub>0.25</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/700	luminous blue
1.18	KCo <sub>0.25</sub> Cu <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.50</sub> PO <sub>4</sub>	500/700/800	luminous blue
1.19	K <sub>0.50</sub> Na <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.33</sub> Co <sub>0.33</sub> Zn <sub>0.34</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	luminous blue
1.20	K <sub>0.90</sub> Na <sub>0.10</sub> Cu <sub>0.33</sub> Co <sub>0.33</sub> Zn <sub>0.34</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/700	luminous ultramarine blue
1.21	K <sub>0.33</sub> Na <sub>0.34</sub> Li <sub>0.33</sub> Cu <sub>0.33</sub> Co <sub>0.33</sub> Zn <sub>0.34</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	luminous blue

Table 2

M(I)M(II)PO<sub>4</sub> pigments containing sodium

No.	System	Calcining Program [° C]	Color
2.1	NaZn <sub>0.99</sub> Cu <sub>0.01</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/700	turquoise-white
2.2	NaZn <sub>0.75</sub> Cu <sub>0.25</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	luminous turquoise
2.3	NaZn <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.50</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/700	bluish turquoise
2.4	NaZn <sub>0.25</sub> Cu <sub>0.75</sub> PO <sub>4</sub>	300/600/650	turquoise blue
2.5	NaZn <sub>0.01</sub> Cu <sub>0.99</sub> PO <sub>4</sub>	500/600/650	turquoise
2.6	NaZn <sub>0.90</sub> Co <sub>0.10</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	luminous blue
2.7	NaZn <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	luminous deep blue
2.8	NaZn <sub>0.50</sub> Co <sub>0.50</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	luminous deep blue
2.9	NaZn <sub>0.25</sub> Co <sub>0.75</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	luminous blue
2.10	NaZn <sub>0.01</sub> Co <sub>0.99</sub> PO <sub>4</sub>	500/700/800	luminous blue
2.11	NaCo <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.50</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	greenish blue gray
2.12	NaCo <sub>0.25</sub> Cu <sub>0.75</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	sea green
2.13	NaCo <sub>0.10</sub> Cu <sub>0.90</sub> PO <sub>4</sub>	500/650/700	gray turquoise
2.14	NaCo <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.25</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	luminous cobalt blue
2.15	NaCo <sub>0.25</sub> Cu <sub>0.50</sub> Zn <sub>0.25</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	full steel blue
2.16	NaCo <sub>0.25</sub> Cu <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.50</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	luminous cobalt blue
2.17	NaCo <sub>0.33</sub> Cu <sub>0.33</sub> Zn <sub>0.34</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	luminous cobalt blue
2.18	Na <sub>0.50</sub> Li <sub>0.50</sub> Co <sub>0.10</sub> Cu <sub>0.45</sub> Zn <sub>0.45</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	gentian blue
2.19	Na <sub>0.10</sub> Li <sub>0.90</sub> Co <sub>0.10</sub> Cu <sub>0.45</sub> Zn <sub>0.45</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/650	gentian blue



Table 3

M(I)M(II)PO<sub>4</sub> pigments containing lithium.

No.	System	Calcining Program [° C]	Color
3.1	LiZn <sub>0.99</sub> Cu <sub>0.01</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/700	turquoise-blue
3.2	LiZn <sub>0.75</sub> Cu <sub>0.25</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/700	light greenish turquoise
3.3	LiZn <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.50</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/700	luminous blue turquoise
3.4	LiZn <sub>0.25</sub> Cu <sub>0.75</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	luminous blue turquoise
3.5	LiZn <sub>0.01</sub> Cu <sub>0.99</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	luminous blue turquoise
3.6	LiZn <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	cobalt blue
3.7	LiZn <sub>0.50</sub> Co <sub>0.50</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	bluish mauve
3.8	LiZn <sub>0.01</sub> Co <sub>0.99</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	mauve
3.9	LiCo <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.50</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	mauve
3.10	LiCo <sub>0.25</sub> Cu <sub>0.75</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	steel blue
3.11	LiZn <sub>0.70</sub> Co <sub>0.10</sub> Cu <sub>0.20</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	full luminous mauve
3.12	LiZn <sub>0.34</sub> Co <sub>0.33</sub> Cu <sub>0.33</sub> PO <sub>4</sub>	300/500/750	full mauve

Table 4

Color intensity (DIN 53.234) of K(Co, Cu, Zn)PO<sub>4</sub> pigments.

No.	System	Color, Visual	Intensity, Relative
4.1	KCo <sub>0.10</sub> Zn <sub>0.90</sub> PO <sub>4</sub>	luminous gentian blue	100
4.2	KCo <sub>0.10</sub> Cu <sub>0.20</sub> Zn <sub>0.70</sub> PO <sub>4</sub>	luminous blue	220
4.3	KCo <sub>0.10</sub> Cu <sub>0.45</sub> Zn <sub>0.45</sub> PO <sub>4</sub>	luminous gentian blue	240
4.4	KCo <sub>0.10</sub> Cu <sub>0.60</sub> Zn <sub>0.30</sub> PO <sub>4</sub>	luminous gentian blue	260
4.5	KCo <sub>0.20</sub> Zn <sub>0.80</sub> PO <sub>4</sub>	luminous gentian blue	208
4.6	KCo <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.75</sub> PO <sub>4</sub>	luminous full blue	262
4.7	KCo <sub>0.25</sub> Cu <sub>0.38</sub> Zn <sub>0.37</sub> PO <sub>4</sub>	luminous full blue	367
4.8	KCo <sub>0.25</sub> Cu <sub>0.50</sub> Zn <sub>0.25</sub> PO <sub>4</sub>	luminous blue	404
4.9	KCo <sub>0.30</sub> Zn <sub>0.70</sub> PO <sub>4</sub>	full luminous blue	314

## Claims

1.  $M(I)M(II)PO_4$  green, turquoise and blue pigments, where  $M(I) = K$  and/or Na and/or Li and  $M(II) = xZn$  and/or  $yCu$  and/or  $zCo$ , while  $0.00 \leq x \leq 0.99$  and  $0.00 \leq y \leq 0.99$  and  $0.00 \leq z \leq 0.99$ , where  $x + y + z = 1.00$ .
2. Process for preparation of the pigments mentioned in Claim 1, characterized in that mixtures of the quantities required according to the formulas in terms of alkali metal oxides, hydroxides, alkali metal phosphates or compounds yielding these upon calcining, or single or mixed alkali metal, zinc, copper or cobalt phosphates containing water of crystallization, or anhydrous, obtained by precipitation, in gases containing  $O_2$ , preferably air, are heated to temperatures of  $80-1100^\circ C$ , preferably  $300-900^\circ C$ , with or without addition of small amounts of the mineralizers promoting crystallization, the heating and/or calcining being optionally performed several times and after simultaneous grinding of the intermediate products, at uniform or rising temperature.
3. Use of the phosphate green, turquoise and blue pigments prepared according to Claim 2 for coloring of inorganic and/or organic dispersion media.